

<p><b>99-215863/19</b>      A13 F01 (A94)      <b>BADI 97.09.19</b> BASF AG      *DE 19741496-A1 97.09.19 97DE-1041496 (99.03.25) C08L 25/06, C08J 5/00, D01F 6/22, C08J 5/18 <b>Styrene-based polymer used for molding</b> <b>C99-063740</b> Addnl. Data: WUENSCH J, KRESSLER J, THOMANN R</p>	<p>A(4-C2B, 12-S5A, 12-S6) F(1-D8)</p>
<p><u>NOVELTY</u> Styrene-based polymer with good heat resistance includes a matrix of atactic styrene polymer.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u> Polymer comprises: (A) crystalline syndiotactic styrene polymer in the form of nanoparticles; and (B) a matrix of atactic styrene polymer.</p> <p><u>INDEPENDENT CLAIMS</u> are included for the preparation of the above polymer by mixing the components at 170-260°C and by dispersing (A) in styrene monomers and polymerizing at 110-250°C and fibers, films and molded articles made from the polymer.</p> <p><u>USE</u></p>	<p>For producing fibers, films and molded articles (claimed).</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Good heat resistance is attained.</p> <p><u>SPECIFIC COMPOUNDS</u> (B) is atactic homopolystyrene or atactic rubber-modified polystyrene.</p> <p><u>EXAMPLE</u> 14 kg homopolystyrene (Polystyrene 158 K(TM) was extruded with 6 (0) kg polystyrene (above 96% syndiotactic, crystallization degree 52%) to give a mixture of HDT A 89 (86) °C and HDT B (98) 147°C.</p> <p><u>TECHNOLOGY FOCUS</u> Polymers - Preferred polymer: (A) has a particle diameter of at most 2 nm and a crystallization degree of at least 10% (claimed). (A) is present at 5-60 wt. % and (B) at 40-95 wt. % (claimed).</p> <p>DE 19741496-A+</p>

(6pp2522DwgNo.0/0)

DE 19741496-A



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 41 496 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 25/00**  
C 08 J 5/00  
C 08 J 5/18  
D 01 F 6/22

②① Aktenzeichen: 197 41 496.6  
②② Anmeldetag: 19. 9. 97  
②③ Offenlegungstag: 25. 3. 99

DE 197 41 496 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Wünsch, Josef, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Kressler, Jörg, Dr., 79106 Freiburg, DE; Thomann,  
Ralf, 79224 Umkirch, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Molekulare Verstärkung von ataktischen Styrolpolymeren  
⑤⑦ Polymerisate, enthaltend  
A) kristalline syndiotaktische Styrolpolymere in Form von  
Nanopartikeln, eingebettet in  
B) eine Matrix aus ataktischen Styrolpolymeren.

DE 197 41 496 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerisate, enthaltend

- 5 A) kristalline syndiotaktische Styrolpolymere in Form von Nanopartikeln, eingebettet in  
B) eine Matrix aus ataktischen Styrolpolymeren.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Polymerisate, deren Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die daraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörpern.

- 10 Alkalische Styrolpolymere zeichnen sich durch gute, insbesondere mechanische, Eigenschaften aus. Allerdings zeigen sie bei erhöhten Temperaturen (ca. 100°C), insbesondere bei Heißwasseranwendungen, eine nicht ausreichende Wärmeformbeständigkeit.

- Die EP-A 307 488 beschreibt Zusammensetzungen, die syndiotaktische Styrolpolymere und Thermoplaste und/oder anorganische Füllstoffe enthalten, wobei die syndiotaktischen Styrolpolymere nicht in Form von Nanopartikeln vorliegen, sondern als kontinuierliche Phase. Die Thermoplaste und/oder anorganischen Füllstoffe werden zur Modifizierung der syndiotaktischen Styrolpolymeren eingesetzt. Nachteilig hierbei ist, daß ein technischer Werkstoff mit einem hohen Schmelzpunkt und einer hohen Wärmeformbeständigkeit (Vicat) erhalten wird. Damit sind die Temperaturen bei der Verarbeitung sehr hoch und die Formgebungswerkzeuge, die für ataktisches bzw. zähmodifiziertes Polystyrol eingesetzt werden, können hier nicht verwendet werden.

- 20 Aus der EP-A 291 915 sind Zusammensetzungen bekannt, die aus syndiotaktischen Styrolpolymeren, welche gegebenenfalls Thermoplaste und/oder Kautschuke enthalten, und speziellen Antioxidantien bestehen. Auch hierbei liegen die syndiotaktischen Styrolpolymere nicht in Form von Nanopartikeln vor, sondern als kontinuierliche Phase, welche zu hohen Schmelztemperaturen der Blends führt, und damit ebenfalls zu schwierigen Verarbeitungsbedingungen.

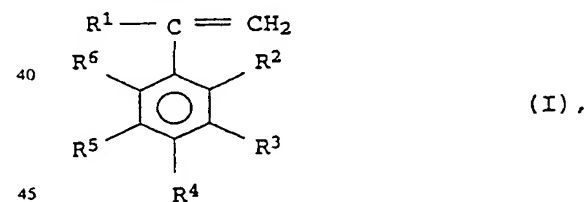
- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuweichen und Polymerisate zur Verfügung zu stellen, bei denen die Wärmeformbeständigkeit angehoben ist und dabei aber gleichzeitig die guten Verarbeitungseigenschaften von ataktischen Styrolpolymeren erhalten bleiben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymerisate gefunden.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Polymerisate gefunden, deren Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die daraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

- 30 Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate kristalline syndiotaktische Styrolpolymere in Form von Nanopartikeln. Unter dem Begriff "kristallin" werden Polymere verstanden, die einen Kristallinitätsgrad von mindestens 10%, vorzugsweise von mindestens 25% und insbesondere von mindestens 50%, gemessen durch Röntgenweitwinkelstreuung, aufweisen. Der Begriff "syndiotaktisch" bedeutet hier, daß die Styrolpolymeren im wesentlichen syndiotaktisch sind, d. h. der syndiotaktische Anteil bestimmt nach <sup>13</sup>C-NMR ist größer als 50%, bevorzugt größer als

- 35 60%. Bevorzugt ist die Komponente A) aus vinylaromatischen Monomeren der allgemeinen Formel I aufgebaut



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl;

- 50 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aryl, Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende Gruppen stehen.

Bevorzugt werden vinylaromatische Monomere der Formel I eingesetzt, in denen

R<sup>1</sup> Wasserstoff bedeutet und

- 55 R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Phenyl, Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen stehen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende Gruppen stehen, so daß sich als Verbindungen der allgemeinen Formel I beispielsweise Naphthalinderivate oder Anthracenderivate ergeben.

Beispiele für solche bevorzugte Verbindungen sind:

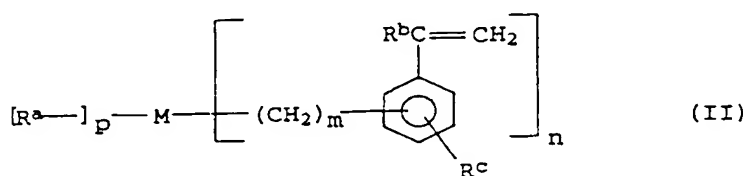
Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, m,p-Divinylbenzol, 4-Vinylbiphenyl, Vinylnaphthalin oder Vinylanthracen.

- 60 Es können auch Mischungen verschiedener vinylaromatischer Verbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise wird jedoch nur eine vinylaromatische Verbindung verwendet.

Besonders bevorzugte vinylaromatische Verbindungen sind Styrol und p-Methylstyrol.

Unter den Styrolpolymeren A) sollen auch Sternpolymere verstanden werden, welche durch Polymerisation von vorstehenden vinylaromatischen Monomeren mit einem verzweigten Monomerbaustein, der mindestens zwei vinylaromatische funktionelle Reste enthält, erhältlich sind.

- 65 Als verzweigende Monomere können Verbindungen der allgemeinen Formel II



verwendet werden, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

$R^a$  Wasserstoff, Halogen, oder ein inerte organischer Rest mit bis zu 20 C-Atomen, wobei  $R^a$  im Falle von  $p \geq 2$  gleich oder verschieden sein kann und zwei Reste  $R^a$  zusammen mit dem an sie gebundenen Metallatom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden können und  $R^a$  ferner ein üblicher Komplexligand sein kann, wenn M ein Übergangsmetall darstellt.

$R^b$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl;

$R^c$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl, Chlor oder ein ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen;

M C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, N, P, Sb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, n 2-6;

m 0-20;

p 0-4;

mit der Maßgabe, daß die Summe aus n + p der Valenz von M entspricht.

Diese Monomere lassen sich z. B. über die Grignard-Verbindungen der Chlor(alkyl)styrole mit den entsprechenden Kohlenstoff-, Metall- oder Übergangsmetallverbindungen, z. B. den Halogenverbindungen erhalten. Solche Umsetzungen sind beispielsweise für den Fall, daß M Silizium, Germanium oder Zinn bedeutet in K. Nakanishi, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 1990, Seite 3362 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind verzweigende Monomerbausteine der Formel I, in der M Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn oder Titan bedeutet, da sie leicht zugänglich sind. Der Index m steht vorzugsweise für 0 bis 8, besonders bevorzugt für 0 bis 4.

Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener Styrolpolymere mit syndiotaktischer Struktur eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch nur ein vinylaromatisches Polymer verwendet, insbesondere s-PS (syndiotaktisches Polystyrol).

Styrolpolymere mit syndiotaktischer Struktur sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A 535 582 beschrieben. Bei der Herstellung geht man vorzugsweise so vor, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I in Gegenwart eines Metallocenkomplexes und eines Cokatalysators umsetzt. Als Metallocenkomplexe werden insbesondere Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl und Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat verwendet.

Die Styrolpolymere mit syndiotaktischer Struktur haben i. a. ein Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 5000 bis 10 000 000, insbesondere von 10 000 bis 2 000 000. Die Molekulargewichtsverteilungen  $M_w/M_n$  ( $M_n \triangleq$  Zahlenmittelwert) liegen i. a. im Bereich 3 von 1,1 bis 30, vorzugsweise von 1,4 bis 10.

Abhängig von der Polymerisationsmethode können die syndiotaktischen Styrolpolymere direkt in Form von Nanopartikeln erhalten werden. Dies ist beispielsweise bei der Dispersionspolymerisation, wie in der EP-A 643 102 beschrieben, möglich. Bevorzugt ist es, wenn die Dispersionspolymerisation unter Verwendung von Styrol/Diphenylethylen-Dien Blockcopolymeren als Dispergierhilfsmittel durchgeführt wird, wie sie beispielsweise in der DE-A 44 20 917 beschrieben sind.

Beispielsweise eignen sich Blockcopolymerisate mit Blöcken S und B der allgemeinen Strukturen  $(S-B)_n$ , S-B-S, B-S-B,  $X[(S-B)_n]_m$ ,  $X[(B-S)_n]_m$ ,  $X(S-B-S)_m$  und  $X(B-S-B)_m$ , wobei X für den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels oder eines m-funktionellen Initiators, n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5 und m für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 stehen.

Als Dienkomponente für den Block B eignen sich grundsätzlich alle Diene, bevorzugt werden jedoch solche mit konjugierten Doppelbindungen wie Butadien, Isopren, Dimethylbutadien und Phenylbutadien. Der Dienblock kann partiell oder vollständig hydriert oder unhydriert sein. Die Molekulargewichte  $M_w$  der Blöcke B liegen im allgemeinen im Bereich von 10 000 bis 500 000, vorzugsweise von 50 000 bis 350 000 und besonders bevorzugt von 70 000 bis 250 000 g/mol.

Die Blöcke S bestehen aus einem Copolymeren eines vinylaromatischen Monomeren der allgemeinen Formel (I) und 1,1-Diphenylethylen oder dessen an den aromatischen Ringen ggf. mit Alkylgruppen mit bis zu 22 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, i- und n-Propyl und n-, i- oder tert.-Butyl substituierten Derivaten. Besonders bevorzugt wird jedoch das unsubstituierte 1,1-Diphenylethylen selbst eingesetzt. Der Anteil an Diphenylethylen im Block S liegt im Bereich von 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-%. Das molare Verhältnis der Einheiten, die sich vom vinylaromatischen Monomer ableiten, zu Einheiten, die sich von 1,1-Diphenylethylen ableiten liegt im allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 25, vorzugsweise von 1 : 1,05 bis 1 : 15 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1,1 bis 1 : 10.

Der Copolymerblock S ist vorzugsweise statistisch aufgebaut und besitzt ein Molekulargewicht  $M_w$  von im allgemeinen 20 000 bis 500 000, vorzugsweise 50 000 bis 300 000. Besonders bevorzugt ist ein Copolymerblock S aus Styrol und 1,1-Diphenylethylen.

Das Verhältnis der Blöcke S zu B liegt im allgemeinen im Bereich von 90 : 10 bis 20 : 80 besonders bevorzugt zwischen 90 : 15 und 65 : 35. Die Blockübergänge können sowohl scharf getrennt, wie auch "verschmiert" sein. Unter "verschmiertem" Übergang versteht man, daß die angrenzenden Blöcke B und S im Übergangsbereich auch Monomere des jeweils anderen Blockes enthalten können.

Die Blockcopolymeren können nach üblichen Methoden der anionischen Polymerisation hergestellt werden, wie sie

beispielsweise in M. Morton, Anionic Polymerisation, Principles and Practice, Academic Press, New York 1983, beschrieben sind. Die anionische Polymerisation wird mittels metallorganischer Verbindungen initiiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Alkalimetalle, insbesondere des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Lithiumalkyle wie Methyllithium, Ethyllithium, iso-Propyllithium, n-, sec- oder tert.-Butyllithium. Besonders bevorzugt wird n- oder s-Butyllithium eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich gegenüber dem metallorganischen Initiator inerte Lösungsmittel. Zweckmäßigerweise verwendet man aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol.

Zur Beeinflussung der Polymerisationsparameter bei der Dispersionspolymerisation können dem Lösungsmittel geringe Mengen polarer, aprotischer Substanzen zugesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldibutylether oder insbesondere Tetrahydrofuran sowie tertiäre Amine wie z. B. Tetramethylethylen-diamin oder Pyridin. Das polare Cosolvens wird dem unpolaren Lösungsmittel in einer geringen Menge von ca. 0,01 bis 5 Vol.-% zugesetzt. Besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Vol.-%.

Falls die syndiotaktischen Styrolpolymere A) in anderer Form anfallen, beispielsweise als Pulver, so können sie in an sich bekannter Weise vermahlen werden. Die entstehenden Nanopartikel weisen vorzugsweise Durchmesser von kleiner als oder gleich 2 µm auf, bevorzugt liegen die Durchmesser im Bereich von 100 nm bis 1 µm, besonders bevorzugt von 500 nm bis 500 µm.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate eine Matrix aus ataktischen Styrolpolymeren. Unter dem Begriff "ataktische Styrolpolymere" werden – wie im Handbuch der Technischen Polymerchemie, 1993, S. 475–492 beschrieben – unmodifiziertes und kautschukmodifiziertes Polystyrol verstanden. Derartige Styrolpolymere B) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind auch im Kunststoff Handbuch Polystyrol, 4, 1996, S. 109–121 und S. 204–213 sowie in "Die angewandte makromolekulare Chemie", 1997, 244, S. 17–41 beschrieben. Bevorzugt werden als Komponente B) Homopolystyrol und schlagzähes Polystyrol (HIPS = High Impact Polystyrene) eingesetzt. Derartige Produkte sind auch im Handel erhältlich, bspw. Polystyrol 2710, Polystyrol 486 M, Polystyrol 585 K, Styrolux® 684 D, Styrolux® 693 D, Styrolux® 656 C, Polystyrol 158 K, Polystyrol 165 H und Polystyrol 144 C der BASF Aktiengesellschaft.

In den erfindungsgemäßen Polymerisaten ist die Komponente A) bevorzugt in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und die Komponente B) in einer Menge von 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% enthalten, wobei die Summe der Gew.-% der Komponente A) und der Komponente B) 100 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können beispielsweise über ein physikalisches oder über ein chemisches Mischverfahren hergestellt werden.

Bei dem physikalischen Mischverfahren geht man so vor, daß man die Komponente A) mit der Komponente B) bei Temperaturen im Bereich von 170 bis 260°C, vorzugsweise von 175 bis 240°C, insbesondere von 180 bis 220°C kontinuierlich oder diskontinuierlich in einem Reaktor mischt. Als Reaktoren eignen sich beispielsweise Rührreaktoren, Autoklave, Knetter, Extruder und vertikale Reaktoren, insbesondere Extruder.

Bei dem chemischen Mischverfahren wird die Komponente A) beispielsweise in Styrol dispergiert (Komponente B) ist Homopolystyrol) oder in Styrol, in welchem Polybutadien gelöst wurde (Komponente B) ist HIPS). Anschließend kann die Polymerisation von Styrol thermisch oder durch Zusatz von Radikalstartern in bekannter Weise initiiert und bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 260°C, vorzugsweise von 115 bis 240°C, insbesondere von 120 bis 220°C durchgeführt werden. Es hat sich als bevorzugt erwiesen, einen Temperaturgradienten anzulegen und beispielsweise in einer Rührkessel-Kaskade zu arbeiten. Das entstandene Polymerisat kann in einem Extruder entgast werden.

Gegebenenfalls können noch untergeordnete Mengen, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an erfindungsgemäßem Polymerisat, an Stabilisatoren wie sterisch gehinderte Phenole, Antistatika wie aliphatische Sulfate oder Sulfonate, bevorzugt solche der II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder Nukleierungsmittel wie Benzoate, insbesondere Natriumbenzoat oder Aluminiumbenzoate zugemischt werden. Bevorzugt werden diese Zusatzstoffe im Extruder eingemischt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus, weisen eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit und im Falle von Homopolystyrol als Komponente B) eine gute Fließfähigkeit, Steifigkeit und elektrische Isolation auf. Im Falle von HIPS als Komponente B) weisen sie ebenfalls eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit auf, Schwindungsarmut, gute Schlagzähigkeit und Formstabilität.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate lassen sich verfahrenstechnisch einfach herstellen und können zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern verwendet werden. Sie finden in weiten Bereichen Anwendung, insbesondere im Spritzguß und in der Verpackungsindustrie.

#### Beispiele

##### Komponente A)

Ein s-PS mit  $M_w = 240\,200$ ,  $M_w/M_n = 1,41$  und einem syndiotaktischen Anteil nach  $^{13}\text{C}$ -NMR von > 96%, das folgendermaßen hergestellt wurde:

In einem mit Stickstoff inertisierten Rundkolben wurden 2,0 mol Styrol (208,3 g) vorgelegt, auf 70°C erwärmt und mit 1,1 ml Methylaluminoxan (MAO)-Lösung der Firma Witco (1,53 molar in Toluol) versetzt. Anschließend versetzte man die Mischung mit 46,04 mg ( $16,67 \cdot 10^{-5}$  mol) an Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat. Nun wurden weitere 9,8 ml der obengenannten MAO-Lösung hinzugegeben. Die Innentemperatur wurde auf 70°C einreguliert und man ließ 1 Stunde polymerisieren. Anschließend wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das erhaltene Polymere wurde mit Methanol gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Die Molmassen wurden durch Hochtemperatur-GPC (Gelpermeationschromatographie) mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei 135°C bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards.

Dieses s-PS wies einen Kristallinitätsgrad von 52% auf, gemessen durch Röntgenweitwinkelstreuung, und wurde in

# DE 197 41 496 A 1

einer Kugelmühle zu Partikeln mit einem Durchmesser von 800 nm bis 200 µm vermahlen.

## Beispiele 1 bis 4: Homopolystyrol als Komponente B)

### Beispiele 1 und 2: Physikalisches Mischverfahren

5

#### Beispiel 1

Auf einem Zweischnellenextruder (ZSK 25 der Fa. Berstodorf) wurden 18 kg Homopolystyrol (Polystyrol 158 K der Fa. BASF Aktiengesellschaft, mit einer melt viscosity rate von 2,1–4,1 ml/10 min (200/5), bestimmt nach ISO 1133) (▲ 10 Gew.-%) mit 2 kg der Komponente A) (▲ 90 Gew.-%) bei einer Temperatur von 220°C konfektioniert und anschließend granuliert. Bei einer Temperatur von 220°C wurden durch Spritzguß ISO-Normstäbe (150 mm · 10 mm · 4 mm) erhalten.

10

#### Beispiel 2

15

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 14 kg des Homopolystyrols (▲ 70 Gew.-%) und 6 kg der Komponente A) (▲ 30 Gew.-%) eingesetzt.

### Beispiele 3 und 4: Chemische Mischverfahren

20

#### Beispiel 3

2 kg der Komponente A) (▲ 10 Gew.-%) wurden bei einer Temperatur von 60°C in 20 kg Styrol dispergiert und durch Erhitzen von 110°C auf 220°C (Temperaturgradient über einer Kesselkaskade aus drei Rührkesseln) wurde die Polymerisation gestartet. Die Schmelze wurde bei 220°C ausgetragen und auf einem Zweischnellenextruder (ZSK 25 der Fa. Berstodorf) entgast und anschließend granuliert. Das entstandene Polymerisat enthielt 90 Gew.-% Komponente B).

25

#### Beispiel 4

30

Es wurde wie in Beispiel 3 gearbeitet, jedoch wurden 6 kg der Komponente A) (▲ 30 Gew.-%) in 16 kg Styrol gelöst. Das entstandene Polymerisat enthielt 70 Gew.-% Komponente B).

### Beispiele 5 bis 8: HIPS als Komponente B)

35

### Beispiele 5 und 6: Physikalisches Mischverfahren

#### Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 18 kg HIPS (Polystyrol 486 M der BASF Aktiengesellschaft, mit einer korrigierten Viskositätszahl nach DIN 53 726 von 72 bis 78 ml/g) (▲ 90 Gew.-%) und 2 kg der Komponente A) (▲ 10 Gew.-%) eingesetzt.

40

#### Beispiel 6

45

Es wurde wie in Beispiel 5 gearbeitet, jedoch wurden 14 kg des HIPS (▲ 70 Gew.-%) und 6 kg der Komponente A) (▲ 30 Gew.-%) eingesetzt.

### Beispiele 7 und 8: Chemisches Mischverfahren

50

#### Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 3 gearbeitet, jedoch wurden 2 kg der Komponente A) (▲ 10 Gew.-%) in einer Mischung aus 17,87 kg Styrol und 1,61 kg Polybutadien gelöst und parallel zur Polymerisation wurde ataktisches Polystyrol auf Polybutadien gepfropft. Das entstandene Polymerisat enthielt 90 Gew.-% Komponente B).

55

#### Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 7 gearbeitet, jedoch wurden 6 kg der Komponente A) (▲ 30 Gew.-%) in einer Mischung aus 14,25 kg Styrol und 1,29 kg Polybutadien gelöst. Das entstandene Polymerisat enthielt 70 Gew.-% Komponente B).

60

### Vergleichsbeispiele V1 bis V5

#### Vergleichsbeispiel V1

65

Es wurde reines s-PS, welches nicht zu Partikeln vermahlen war, eingesetzt.

# DE 197 41 496 A 1

## Vergleichsbeispiel V2

Es wurde reines Homopolystyrol (Polystyrol 158 K der BASF Aktiengesellschaft) eingesetzt.

## Vergleichsbeispiel V3

Es wurde reines HIPS (Polystyrol 486 M der BASF Aktiengesellschaft) eingesetzt.

## Vergleichsbeispiel V4

(Analog zur EP 307 488) Es wurden 2 kg s-PS, welches nicht zu Partikeln vermahlen war, ( $\approx 10$  Gew.-%) mit 18 kg Homopolystyrol (Polystyrol 158 K der BASF Aktiengesellschaft) ( $\approx 90$  Gew.-%) wie in Beispiel 1 (dieser Anmeldung) gemischt.

## Vergleichsbeispiel V5

Es wurden 2 kg s-PS, welches nicht zu Partikeln vermahlen war, ( $\approx 10$  Gew.-%) mit 18 kg HIPS (Polystyrol 486 M der BASF Aktiengesellschaft) ( $\approx 90$  Gew.-%) wie in Beispiel 5 gemischt.

Die Wärmeformbeständigkeiten HDT A und HDT B wurden nach ISO 75 bestimmt.

Beispiel	HDT A [°C]	HDT B [°C]
1	88	114
2	89	147
3	89	116
4	89	153
5	83	110
6	88	139
7	88	113
8	89	142
V1	92	245
V2	86	98
V3	79	89
V4	86	100
V5	83	92

## Patentansprüche

### 1. Polymerisate, enthaltend

- A) kristalline syndiotaktische Styrolpolymere in Form von Nanopartikeln, eingebettet in
- B) eine Matrix aus ataktischen Styrolpolymeren.

### 2. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) ataktisches Homopolystyrol enthalten.

### 3. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B) ataktisches kautschukmodifiziertes Polystyrol enthalten.

### 4. Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) einen Partikeldurchmesser von kleiner als oder gleich 2 µm aufweist.

### 5. Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) einen Kristallinitätsgrad von mindestens 10% aufweist.

### 6. Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-% und die Komponente B) in einer Menge von 40 bis 95 Gew.-% enthalten ist.

### 7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A) und B) bei Temperaturen im Bereich von 170 bis 260°C mischt.

### 8. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente A) in Styrolmonomeren dispergiert und bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 260°C polymerisiert.

### 9. Verwendung der Polymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

### 10. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den Polymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als wesentliche Komponente.